

MENU **SEARCH** **INDEX** **DETAIL** **JAPANESE**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-246955

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/004
G07D233/54
C08L 35/00
C08L101/00
C09D 4/06
C09D 5/00
G02B 5/20
G03F 7/027
// C08F 2/50

(21)Application number : 09-067503

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1997

(72)Inventor : MANGYO TAKASHI
IMAIZUMI NAOKO
KOYANAGI TAKAO
KITAORI TOMOYUKI
FUKUNAGA MASANORI

(54) BLACK RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, BLACK HARDENABLE FILM, AND BLACK MATRIX

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a black radiation-sensitive resin composition capable of easily manufacturing a high definition black matrix sufficient in light shielding performance and high in adhesion and resistance, by incorporating a polymer compound, a titanium black, a dispersion adjuvant, a solvent, a photopolymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated double bond, a photopolymerization initiator, and a tertiary amine compound.

SOLUTION: This black radiation sensitive resin composition contains (A) a polymer compound, (B) the titanium black, (C) the dispersion adjuvant, (D) the solvent, (E) the photopolymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated double bond, (F) the photopolymerization initiator, and (G) the tertiary amine compound. The polymer compound (A) is embodied, preferably, by the ones capable of well dispersing the titanium black (B) and having dispersion stability, especially preferably, the ones having carboxylic groups or their derivatives.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3230800

[Date of registration] 14.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3230800号

(P3230800)

(45)発行日 平成13年11月19日(2001.11.19)

(24)登録日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号

G 0 3 F 7/004

5 0 5

C 0 7 D 233/54

C 0 8 L 35/00

101/00

C 0 9 D 4/06

F I

G 0 3 F 7/004

5 0 5

C 0 7 D 233/54

C 0 8 L 35/00

101/00

C 0 9 D 4/06

請求項の数 6 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-67503

(22)出願日 平成9年3月6日(1997.3.6)

(65)公開番号 特開平10-246955

(43)公開日 平成10年9月14日(1998.9.14)

審査請求日 平成11年7月23日(1999.7.23)

(73)特許権者 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 萬行 隆史

埼玉県与野市上落合1039

(72)発明者 今泉 尚子

東京都北区赤羽北1-15

(72)発明者 小柳 敬夫

東京都板橋区赤塚3-31-9

(72)発明者 北折 智之

埼玉県三郷市早稲田8-9-4-301

(72)発明者 福永 誠規

埼玉県与野市上落合1090

審査官 前田 佳与子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 黒色感放射線性樹脂組成物、黒色硬化膜及びブラックマトリックス

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】高分子化合物(A)、チタンブラック(B)、分散助剤(C)、溶剤(D)、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも一つ以上有する光重合性化合物(E)、ラジカル性の光重合開始剤(F)及び第3級アミン化合物(G)を含有し、(A)成分の使用量が(B)成分に対し15~100重量%であり、(C)成分の使用量が(B)成分に対し0.5~10重量%であり、(E)成分の使用量が(A)成分に対し40~100重量%であり、(F)成分の使用量が(E)成分に対し50~120重量%であり、(G)成分の使用量が(F)成分に対し1~10重量%であることを特徴とする黒色感放射線性樹脂組成物

【請求項2】有機顔料(H)をさらに含有する請求項1に記載の黒色感放射線性樹脂組成物

2

【請求項3】無機顔料(I)をさらに含有する請求項1、2のいずれか1項に記載の黒色感放射線性樹脂組成物

【請求項4】請求項1、2又は3に記載の黒色感放射線性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィ法によって形成された黒色硬化膜であって、体積抵抗率(膜厚1~2μm、電圧30V以下)が、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする黒色硬化膜

【請求項5】請求項1、2又は3に記載の黒色感放射線性樹脂組成物を用いてカラーフィルター用ブラックマトリックス形状にパターンニングされたことを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリックス

【請求項6】請求項5に記載のカラーフィルター用ブラックマトリックスを有する表示材料又表示装置

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、黒色感放射線性樹脂組成物及び高抵抗黒色硬化膜、カラーフィルター用ブラックマトリックスに関するものである。更に詳しくは、カラー液晶表示装置、カラーファクシミリ、イメージセンサー等の多色表示体や、光学機器等に使用されるカラーフィルター用ブラックマトリックスとしてのインク、及びこれらによって形成されたブラックマトリックスを有するカラーフィルターや、テレビ、ビデオモニター、ディスプレイ等に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置、電子表示装置等の表示材料に使用されるカラーフィルターには、少なくとも2種類以上の色相に着色された微細な画素間に光を遮断しコントラストを向上させるという目的及び色純度の低下を防止するという目的でブラックマトリックスが形成されている。

【0003】従来、このようなブラックマトリックスは、ガラス基板上にCr、Ni、Al等の金属蒸着膜が用いられていたが、この方法は形成する工程が複雑かつ製造コストが高いこと、反射率が大きいこと等が問題であった。

【0004】そこで、この問題を解決する手段が種々検討されている。例えば、特開平2-239204には、ポリイミド樹脂にカーボンブラック等の遮光剤を分散し、これを用いてブラックマトリックスを形成する方法が提案されている。しかしながらこの方法は、ガラス基板に組成物を塗布し膜を形成した後、更にその膜上にフォトリソストを塗布し、露光、現像、エッチング、レジスト剥離の工程を経るものであり、工程の簡略化、コストの低減の面で不十分である。

【0005】また、感放射線性樹脂に色素を直接内添した組成物が報告されている。これらの材料の多くは、遮光性を上げるためカーボンブラックを用いており、例えば特開平4-63870には、光重合性化合物に、カーボンブラック、有機顔料を分散し、これによりブラックマトリックスを形成する方法が提案されている。この方法によれば、ガラス基板上に、組成物を塗布し、露光、現像の工程のみでブラックマトリックスが形成され、工程の簡略化に大きく寄与できる。

【0006】しかしながら、カーボンブラックは遮光性が他の有機顔料に比べ高いものの導電性を有し、遮光性を上げるため感放射線性樹脂中にカーボンブラックをあまり多く内添させると、形成されたブラックマトリックス自体も導電性を有してしまう。そのため、これらの材料を用いてカラーフィルターを製造した場合、液晶駆動電極と導通、又はブラックマトリックスを通じて電界がにげてしまい、その結果液晶が作動しない、あるいは誤動作する等の不具合が生じてしまうため、更に厚い絶縁性の膜あるいは、電界遮断膜を形成する必要があるとい

う欠点がある。

【0007】更に、特開平1-141963にはチタンの酸化物もしくは酸窒化物を用いた被覆組成物の提案がなされている。この組成物は、体積抵抗率が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であるとされているものの、チタンの酸化物もしくは酸窒化物を含む組成物は、オーミックな挙動を示さず、印加電圧が高いほどその体積抵抗率は低くなる傾向がある。測定器の印加電圧は極めて低いものであり、液晶表示装置等のデバイスに印加される電圧、すなわち1~30Vでの体積抵抗率は、これより低くなり、最悪の場合絶縁破壊を起こすおそれがあるという欠点を有している。

【0008】また、カラーフィルター用ブラックマトリックスにおいては、高精度かつ高細部が要求されコントラスト向上のためより高い遮光性が必要である。しかし、黒色のためカラーフィルター用ブラックマトリックスを製造する際、露光による光が遮断されて感光性が著しく低下し、現像時の基板に対するパターン露光部の密着性が低下するため実用的なカラーフィルター用ブラックマトリックスを形成することができないという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高遮光率を有しフォトリソグラフィー法によるファインパターンの形成が容易であって、印加電圧が高い状況下、また強電界中でも絶縁破壊を起こすことのない高抵抗で、現像時の基板との密着性に優れた黒色感放射線性樹脂組成物を提供することである。また、この黒色感放射線性樹脂組成物を用いて形成された高抵抗黒色硬化膜及びカラーフィルター用ブラックマトリックスを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような問題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に至ったものである。

【0011】すなわち、本発明は、

(a) 高分子化合物(A)、チタンブラック(B)、分散助剤(C)、溶剤(D)、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも一つ以上有する光重合性化合物(E)、ラジカル性の光重合開始剤(F)及び第3級アミン化合物(G)を含有し、(A)成分の使用量が(B)成分に対し15~100重量%であり、(C)成分の使用量が(B)成分に対し0.5~10重量%であり、(E)成分の使用量が(A)成分に対し40~100重量%であり、(F)成分の使用量が(E)成分に対し50~120重量%であり、(G)成分の使用量が(F)に対し1~10重量%であることを特徴とする黒色感放射線性樹脂組成物

(b) 有機顔料(H)をさらに含有する(a)に記載の黒色感放射線性樹脂組成物

(c) 無機顔料 (I) をさらに含有する請求項 (a)、
(b) のいずれか 1 項に記載の黒色感放射線性樹脂組成物

(d) (a)、(b) 又は (c) に記載の黒色感放射線性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィ法によって形成された黒色硬化膜であって、体積抵抗率 (膜厚 1 ~ 2 μm 、電圧 30 V 以下) が、 $1.07 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする黒色硬化膜

(e) (a)、(b) 又は (c) に記載の黒色感放射線性樹脂組成物を用いてカラーフィルター用ブラックマトリックス形状にパターンニングされたことを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリックス

(f) (e) に記載のカラーフィルター用ブラックマトリックスを有する表示材料又表示装置に関する。

【発明の実施の形態】以下に本発明の黒色感放射線性樹脂組成物及び高抵抗黒色硬化膜等について詳細に説明する。

【0012】本発明に用いられる高分子化合物 (A) としては、チタンブラック (B) を良好に分散でき、かつ分散安定性のあるものが望まれる。そのような目的のためには、カルボキシル基又はこれから誘導される基を有する高分子化合物が特に有用である。

【0013】カルボキシル基又はこれから誘導される基を有する高分子化合物の具体例としては、例えばマレイ*

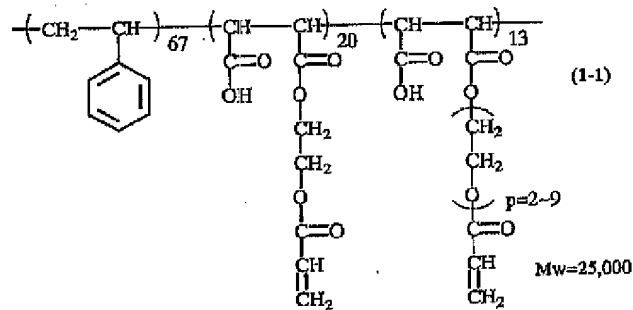
*ン酸、無水マレイン酸の部分エステル化物、無水マレイン酸の部分アミド化物、もしくは置換基を有しても良い (メタ) アクリル酸等を基 (繰返し単位) として有する高分子化合物が挙げられる。

【0014】マレイン酸、無水マレイン酸の部分エステル化物、無水マレイン酸の部分アミド化物等を繰返し単位とする高分子化合物は、マレイン酸、無水マレイン酸等を、スチレン、 α -アルキルスチレン等のスチレン又はその誘導体のモノマー類と共重合することにより共重合化合物を得たもの (共重合比 前者 1 に対し後者 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3)、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、もしくは 2-ヒドロキシエチルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート等のアルコール性ヒドロキシ基の残存したアクリル酸エステル等にて加水分解あるいは部分エステル化させる方法や、アニリン、ベンジルアミン等のアミン類をアミド化させることにより得ることができる。

【0015】本発明で使用するマレイン酸、無水マレイン酸の部分エステル化物、無水マレイン酸の部分アミド化物を繰返し単位として有する高分子化合物の具体例を次に例示する。

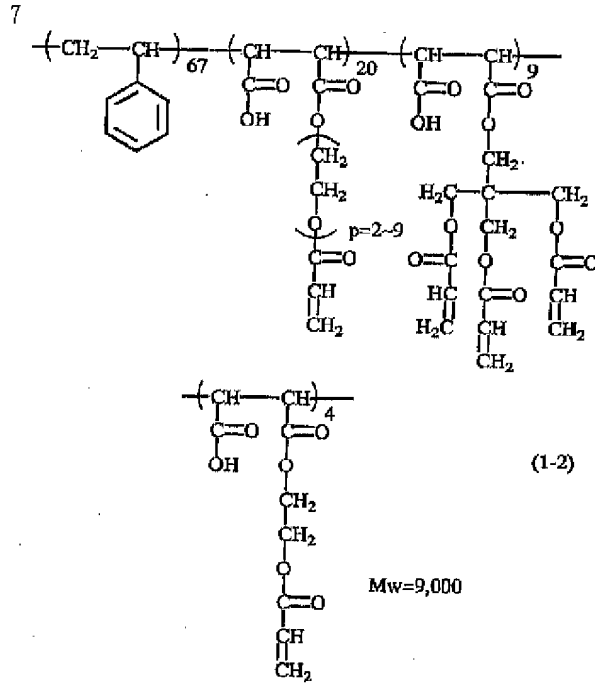
【0016】

【化 1】



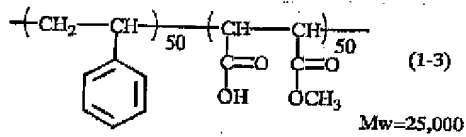
【0017】

【化 2】



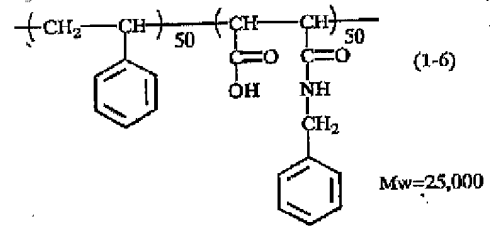
【0018】

【化3】



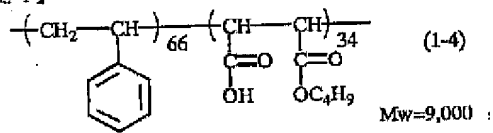
* 【0021】

【化6】



【0019】

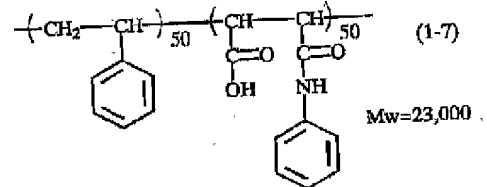
【化4】



30

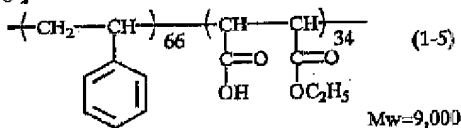
【0022】

【化7】



【0020】

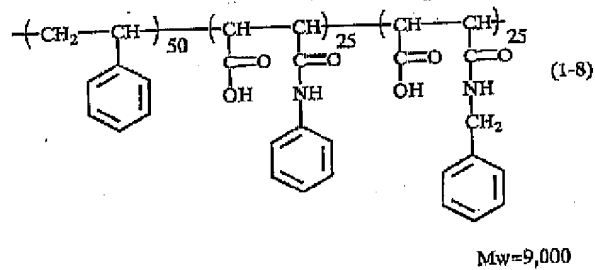
【化5】



40

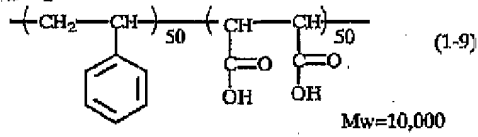
【0023】

【化8】



【0024】

【化9】

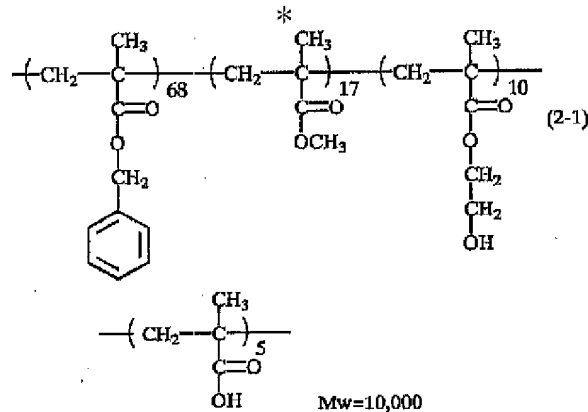


【0025】ここでpは繰り返し数を示し、その数値は括弧内のユニットが2～9個繰り返されていることを示す。なお、本発明がこれらの化合物のみに限定されるものではない。

＊【0026】また、(メタ)アクリル酸を繰り返し単位として含む高分子化合物は、例えば、(メタ)アクリル酸の単独重合物や、エチレン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル等のモノマー類と(メタ)アクリル酸を共重合する事によって得ることができる。このような高分子化合物の具体例を次に例示する。なお、本発明がこれらの化合物のみに限定されるものではない。

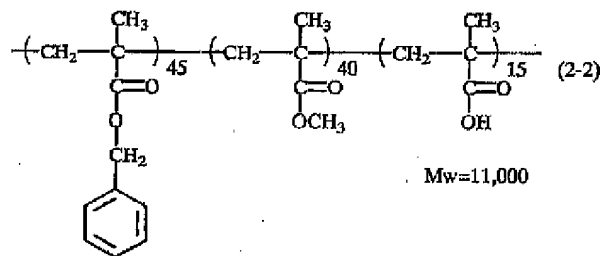
【0027】

【化10】



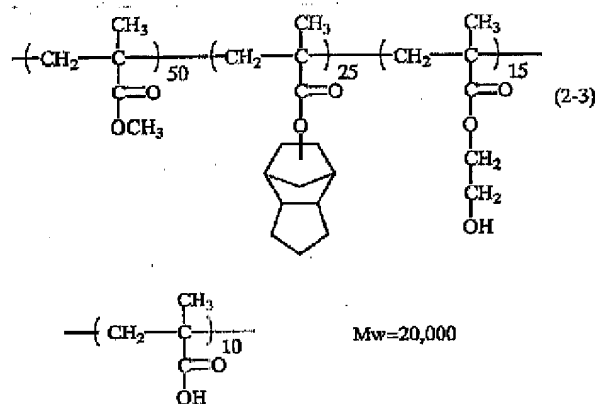
【0028】

※ ※ 【化11】



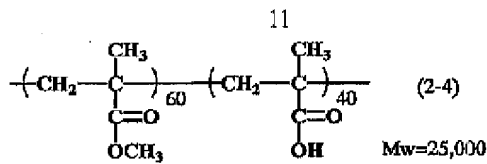
【0029】

★ ★ 【化12】



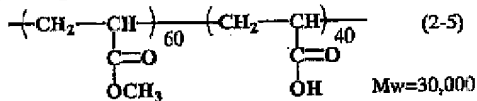
【0030】

【化13】



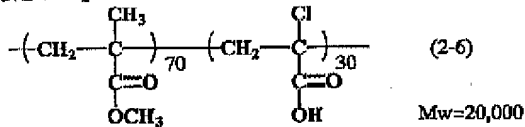
【0031】

【化14】



【0032】

【化15】



【0033】これらの(A)成分の重量平均分子量(Mw)は、2,000~200,000、好ましくは5,000~150,000、さらには、8,000~80,000である。重量平均分子量が、2,000未満の場合分散安定性に欠け、放置時間とともにチタンブラックが凝集してくる恐れがある。また、重量平均分子量が、200,000を越える場合分散安定性は増すものの、分散液の粘度が著しく高くなり、黒色感放射線性樹脂組成物を得るのに適当でない。

【0034】(A)成分の使用量は、(B)成分に対し15~100重量%である。使用量が15重量%未満の場合、分散安定性に欠け、また100重量%を越えると、チタンブラックの含有量が低くなり、充分な遮光性を有する黒色感放射線性樹脂組成物及び黒色硬化膜を得るのに適当でない。

【0035】本発明に用いられるチタンブラック(B)は、低次酸化チタンや酸窒化チタン等を意味する。このうち低次酸化チタンは例えば、特開昭49-5432号公報(特公昭52-12733号公報)に記載された、二酸化チタンと金属チタン粉末を真空もしくは還元雰囲気中で、550~1100℃の温度で加熱して得られる $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (nは正の整数)で示される黒色系の化合物や、特開昭64-11572号公報に記載された、含水二酸化チタンと金属チタン粉末を、珪素、アルミニウム、ニオブ、タングステン等を含む化合物からなる焼成処理補助剤の存在下、不活性雰囲気中で加熱して得られる化合物が挙げられる。また、酸窒化チタンとしては例えば、特開昭60-65069号公報(特公平3-51645号公報)や特開昭60-200827号公報(特公平2-42773号公報)に記載された、二酸化チタンや水酸化チタンの粉末をアンモニアの存在下、550~950℃程度の温度で還元して得られる黒色系の化合物が挙げられる。その他に、特開昭61-201610

12

号公報(特公平3-29010号公報)に記載された、バナジウムを二酸化チタン等に付着させ、アンモニア存在下、750~875℃で還元して得られる黒色系の化合物も挙げられる。これらのチタンブラックの体積抵抗率は、 $10^0 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましい。本発明の黒色感放射線性樹脂組成物に用いられるチタンブラック

(B)としては、抵抗率を付与しさらに高い遮光性および塗布膜均一性を得るために、一次粒子の粒径が、0.01~1μmで、かつ比表面積が5~40m²/gであるものが好ましい。粒径が0.01μm未満および比表面積が40m²/gを越えると、必要充分な遮光性が得られないばかりでなく、分散性が低くなり、逆に粒径が1μmを越え、比表面積が5m²/g未満の場合、表面光沢性が損なわれるばかりでなく、抵抗率も付与できない。

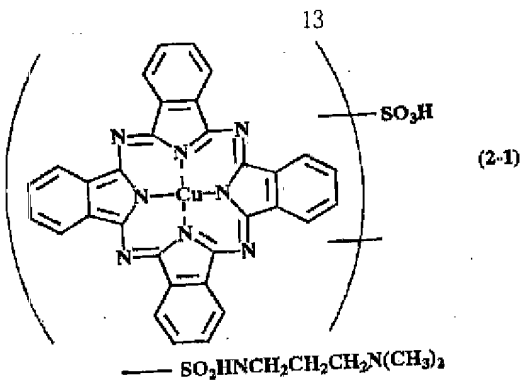
【0036】本発明の黒色感放射線性樹脂組成物は分散助剤(C)を含有する。(C)成分は、チタンブラックの凝集を妨げ、チタンブラック粒子表面、および感光性樹脂に電気的、化学的に吸着し、分散安定性をさらに上昇させる機能を持つ。

【0037】この(C)成分の例としては、ポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリスルホン酸型高分子活性剤等のアニオン系顔料分散剤、ポリオキシエチレン、ポリオキシレンブロックポリマー等のノニオン系顔料分散剤等の顔料分散剤や、アントラキノン系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アゾキレート系、アゾ系、イソインドリノン系、ピランスロン系、インダンスロン系、アンスラピリミジン系、ジプロモアンザンスロン系、フラバンスロン系、ペリレン系、ペリノン系、キノフタロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系等の有機顔料を母体とし、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、カルボンアミド基、スルホンアミド基等の置換基を好ましくは1~3個導入した有機顔料の誘導体等が挙げられる。これら(C)成分の使用量としては、(B)成分に対して0.5~10重量%である。チタンブラックを分散、安定化させる好ましい(C)成分を次に例示する。なお、これらの化合物のみに限定されるものではない。

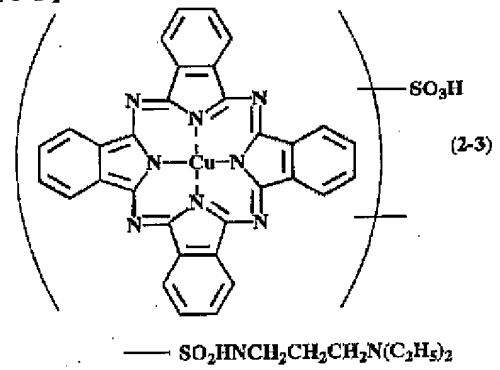
【0038】

【化16】

(7)

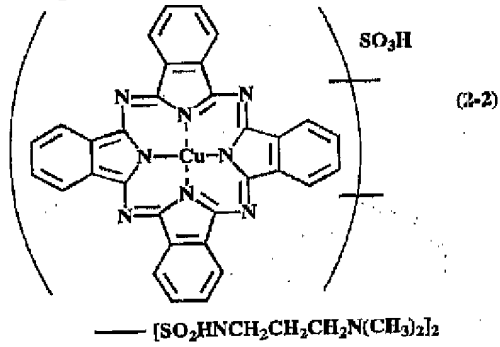


* 【0040】
【化18】



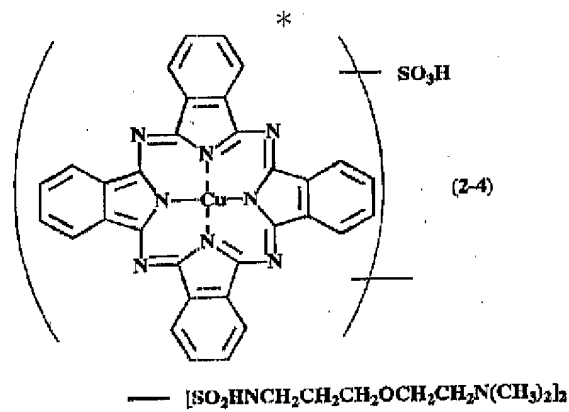
10

【0039】
【化17】



【0041】
【化19】

20



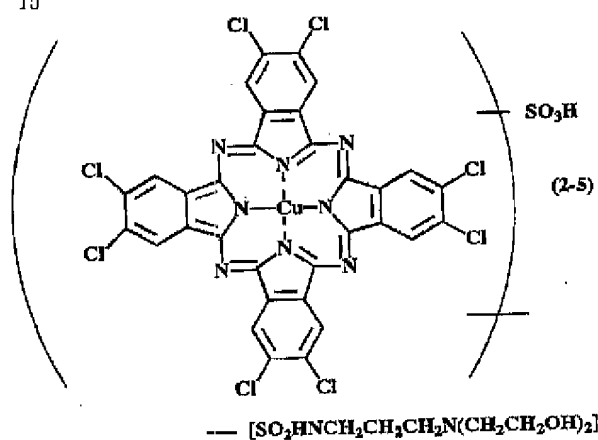
【0042】

【化20】

(8)

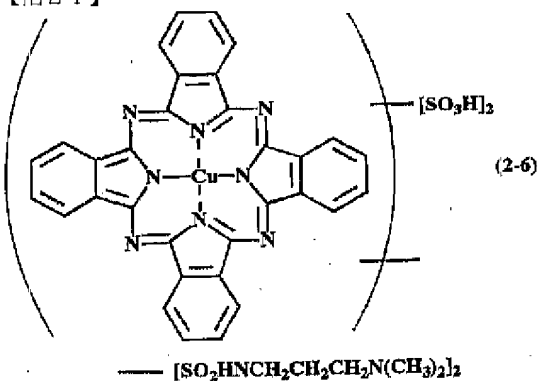
15

16



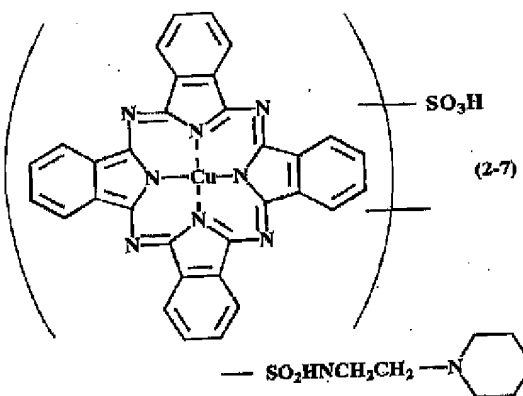
【0043】

【化21】



* 【化22】

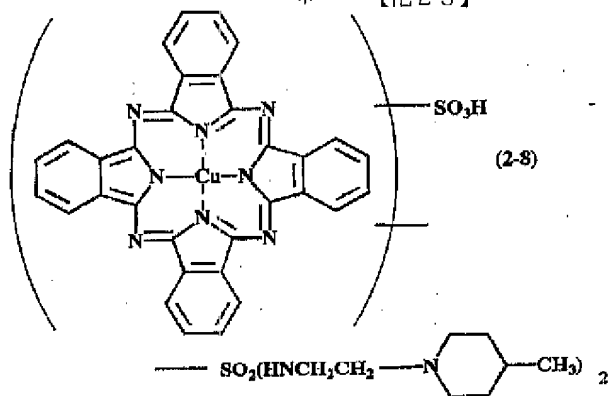
20



【0044】

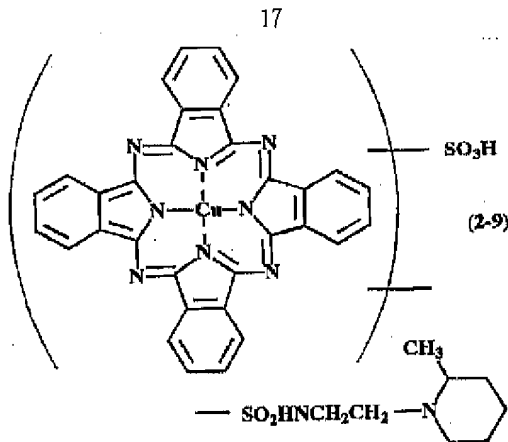
【0045】

* 【化23】



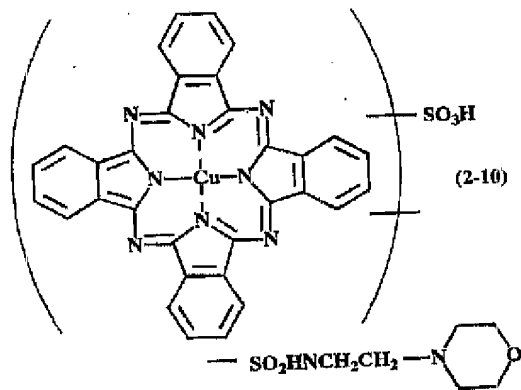
【0046】

【化24】



【0047】

【化25】



【0048】本発明の黒色感放射線性樹脂組成物を得るために使用される溶剤(D)としては特に制限はなく、例えば、ケトン系、アルコール系、芳香族系等が挙げられる。具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ酢酸エステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル酢酸エステル類、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のプロピオン酸エステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のジエチレングリコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の酢酸エステル類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケト

18

ン、シクロヘキサノン等のケトン類等を挙げられる。これらは単独又は2種以上組み合わせて使用しても良い。この(D)成分は、黒色感放射線性樹脂組成物の固形分濃度が5~50重量%、好ましくは20~35重量%の範囲となるように添加する。

【0049】本発明に用いられるエチレン性不飽和二重結合を少なくとも一つ以上有する光重合性化合物(E)としては、光架橋または光重合可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマーとしてのエチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等の1価又は多価アルコールのアクリル酸又はメタクリル酸のエステル類、多価アルコールと1塩基酸又は多塩基酸を縮合して得られるポリエステルプレポリマーに(メタ)アクリル酸を反応して得られるポリエステル(メタ)アクリレート、ポリオール基と2個のイソシアネート基を持つ化合物を反応させた後(メタ)アクリル酸を反応して得られるポリウレタン(メタ)アクリレート、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸グリシジルエステル、ポリオールグリシジルエステル、脂肪族又は脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート等の光重合性化合物が挙げられる。これらの(E)成分は、単独又は2種以上組み合わせて使用される。これら(E)成分の使用量は、

(A)成分に対して40~100重量%である。

【0050】本発明の黒色感放射線性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤(F)としては、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン等のアセトフェノン類、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のイオウ化合物、2-エチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等

の有機過氧化物、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(4-メトキシフェニル)ビスイミダゾール等のビイミダゾール化合物等が挙げられる。これらの(F)成分は単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。特に、露光光源として一般的に用いられる超高压水銀灯から出射される紫外線のg線(436nm)、h線(405nm)、i線(365nm)に感度を有するようにするためには、2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。(F)成分の添加量としては、(E)成分に対して50~120重量%が適している。

【0051】また、黑色硬化膜を作製する際、光硬化に必要な紫外領域での光透過率を著しく下げるので、それ自体では光重合開始剤として作用しないが、上記の化合物と組み合わせて用いることにより、光重合開始剤の能力を増大させ、光硬化性、密着性を上げるために第3級アミン化合物(G)を添加する。(G)成分としては例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。(G)成分の添加量としては、(F)成分に対して1~10重量%が適している。

【0052】本発明においては、例えば、光学特性を改善する目的で必要に応じて有機含量(H)及び無機顔料(I)を使用することが出来る。本発明に用いることができる有機顔料(H)としては、アントラキノン系、フタロシアニン系、ベンゾイミダゾロン系、キナクリドン系、アゾキレート系、アゾ系、イソインドリノン系、ピランスロン系、インダンスロン系、アンスラピリミジン系、ジプロモアンザンスロン系、フラバンスロン系、ペリレン系、ペリノン系、キノフタロン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系等の顔料が挙げられる。詳細は、色材工学ハンドブック(色材協会編)の有機顔料部に書かれてあるものが使用できるがこれらに限定されない。また、必要に応じて、単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0053】本発明に用いることができる無機顔料(I)としては、硫酸バリウム、亜鉛華、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、群青、紺青、酸化クロム、アンチモン白、鉄黒、鉛丹、硫化亜鉛、カドミウムエロ一、カドミウムレッド、亜鉛、マンガ紫、コバルト

紫、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム等の金属酸化物、金属硫化物、硫酸塩、金属水酸化物、金属炭酸塩等を挙げることができる。また、抵抗率を損なわない程度に従来公知のカーボンブラック等の炭素系無機顔料も使用することができる。詳細は、色材工学ハンドブック(色材協会編)の無機顔料部に書かれてあるものが使用できるがこれらに限定されない。また、必要に応じて、単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0054】本発明に用いられる各顔料の割合は、黑色感放射線性樹脂組成物の固形分(有機溶剤以外のもの)量に対して、有機顔料または無機顔料の割合は、60重量%以下、好ましくは50重量%以下で使用され、かつ総顔料割合は、20~80重量%、好ましくは30~75重量%で用いることができる。顔料総割合が20重量%未満の場合、遮光性が充分でなく、80重量%を超えると、感度が低下しパターン化ができないなどの不都合を生じる恐れがある。

【0055】本発明の黑色感放射線性樹脂組成物は、通常、まず、(A)、(B)、(C)、(D)の各成分をボールミル、サンドミル、ディゾルバー等の分散機を用いて分散し、得られた黑色顔料組成物に、(E)、

(F)、(G)成分又必要に応じて(H)、(I)成分を加えボールミル、サンドミル、ディゾルバー等の分散機を用いて分散処理を施し調製される。仕込む順番はこれに限定されない。また、必要に応じて高压分散処理等の再分散化処理を施したり、濾過を行い夾雑物を取り除いて使用される。また、必要に応じて基板との密着性を向上させるためのシランカップリング剤やチタネートカップリング剤、膜の平滑性を向上させるためのフッ素系、シリコン系、炭化水素系の界面活性剤及び紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を使用することができる。

【0056】本発明の黑色感放射線性樹脂組成物からの黑色硬化膜の作成は通常次のように行われる。すなわち、前記の方法で得られた黑色感放射線性樹脂組成物を、ガラス基板等の基板上に、スピンコート法、ロールコート法、印刷法、バーコート法等の方法で、膜厚が通常0.5~5μmになるように塗布し、ソフトベークを行い膜を作る。次に放射線(例えば電子線、紫外線、好ましくは紫外線)を全面に照射し、ポストベーク等の処理をして黑色硬化膜を得る。得られた黑色硬化膜は、体積抵抗値として $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の値をもち充分絶縁性があり、遮光性、基板に対する密着性も高い。また、パターンを形成させる場合は、ソフトベーク後に、ドットパターン、ストライプパターン等の所定の形状のマスクを密着させ、このマスクを通して放射線を照射してパターンを露光した後、現像、ポストベーク等の処理をして得ることができる。その時、第3級アミン化合物

(G)を入れることによって、この成分が入っていない黑色感放射線性樹脂組成物よりも基板に対する密着性が

10

20

30

40

50

上がり、現像マージンが増え、実用的なカラーフィルタ用ブラックマトリックスを形成することができた。

【0057】上記のような黒色感放射線性樹脂組成物は、コーティング材として用いることができ、その黒色硬化膜は、高抵抗率を有し遮光性、基板との密着性に優れ、特に液晶表示装置、電子表示装置等の表示材料に使用される高精度かつ高細部なブラックマトリックスを簡便に製造することができる。

【0058】

【実施例】実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0059】参考例（黒色顔料組成物の調製）

(A)成分として、1-2の高分子化合物 7.96 g、(B)成分として、チタンブラック13M（三菱マテリアル製酸化チタン）19.90 g（一次粒子径 0.2 μm 、比表面積 13 m^2/g ）、(C)成分として、2-1の分散助剤 0.5 gを(D)成分、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 71.64 gに加え、サンドミルにて分散化を行い、黒色顔料組成物を得た。この分散された黒色顔料組成物についてB型粘度計にて粘度を測定（温度25℃）したところ、チクソトロピー性が低く非常に良好であった。また、得られた黒色顔料組成物をガラス基板上に塗布し、成膜し、顕微鏡観察したところ、凝集は見られず、また光沢があり均一な膜であった。

【0060】実施例1（黒色感放射線性樹脂組成物の調製）

参考例で得られた黒色顔料組成物 88.17 g、

(E)成分として、DPHA（日本化薬製多官能アクリレート樹脂）2.90 g、(F)成分として、イルガキュアー369（チバガイギー製アセトフェノン系重合開始剤）1.74 g、DET-X-S（日本化薬製チオキサントン系重合開始剤）0.87 g、2,2'-ビス（2-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール（黒金化成製）0.87 g、2-メルカプトベンゾチアゾール（川口化学製）0.87 g、(G)成分として、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン（保土谷化学製）0.22 gを加え、よく混合分散し、加圧濾過して本発明の黒色感放射線性樹脂組成物を得た。

【0061】実施例2（黒色感放射線性樹脂組成物の調製）

参考例で得られた黒色顔料組成物 88.17 g、

(E)成分として、DPHA（日本化薬製多官能アクリレート樹脂）2.90 g、(F)成分として、イルガキュアー369（チバガイギー製アセトフェノン系重合開始剤）1.74 g、DET-X-S（日本化薬製チオキサントン系重合開始剤）0.87 g、2,2'-ビス（2-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テト

ラフェニルビスイミダゾール（黒金化成製）0.87 g、2-メルカプトベンゾチアゾール（川口化学製）0.87 g、(G)成分として、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン（保土谷化学製）0.44 gを加え、よく混合分散し、加圧濾過して本発明の黒色感放射線性樹脂組成物を得た。

【0062】実施例3（黒色感放射線性樹脂組成物の調製）

参考例で得られた黒色顔料組成物 88.17 g、

(E)成分として、DPHA（日本化薬製多官能アクリレート樹脂）2.90 g、(F)成分として、イルガキュアー369（チバガイギー製アセトフェノン系重合開始剤）1.74 g、DET-X-S（日本化薬製チオキサントン系重合開始剤）0.87 g、2,2'-ビス（2-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール（黒金化成製）0.87 g、2-メルカプトベンゾチアゾール（川口化学製）0.87 g、(G)成分として、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン（保土谷化学製）0.87 gを加え、よく混合分散し、加圧濾過して本発明の黒色感放射線性樹脂組成物を得た。

【0063】実施例4（黒色硬化膜の調製）

実施例1で得られた黒色感放射線性樹脂組成物を、2% RBS-25（商品名 ケミカルプロダクツ社製弱アルカリ性洗浄剤）水溶液で10分間超音波洗浄、純水洗浄後、200℃のホットプレート上で10分間脱水ベークしたガラス基板上に回転塗布し、50℃の循環式オーブンにて1分間プレソフトベークを行った後、表面温度100℃のホットプレート上で150秒間ソフトベークを行った。次に500W超高压水銀灯を用い、200 mJ/cm^2 のエネルギーを照射した。その後、表面温度200℃のホットプレート上でポストベークして本発明の黒色硬化膜を得た。次に、このガラス基板を電子スペクトル測定装置にセットし、380~780 nmにおけるY値を測定した。このときY=0.01で、その時の膜厚は1.1 μm であった。光学濃度(OD)を、次式にて計算したところ、3.0であり充分な遮光性があった。

【0064】

【数1】 $OD = \log(100/Y)$

【0065】実施例5（黒色硬化膜の調製）

ガラス基板をクロム蒸着基板にした以外は実施例4と同様の操作を行い本発明の黒色硬化膜を得た。次に、黒色硬化膜上に面積0.28 cm^2 (S)の円形電極を銀ペーストにより形成し、この電極と対向電極であるクロム蒸着面との間に、定電圧発生装置（ケンウッド製 PA36-2A レギュレーテッド DCパワーサプライ）を用いて一定の電圧(V)を印加し、膜に流れる電流(A)を電流計（アドバンテスト製 R644C デジタルマルチメーター）にて測定した。次に、黒色膜の膜

厚(d) cmを測定し、次式にて抵抗率を計算した。その結果、印加電圧10Vにおいても、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 台であり、極めて高い抵抗率を示した。

【0066】

【数2】

体積抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) = $(V \cdot S) / (A \cdot d)$

【0067】実施例6 (パターン形成)

実施例1、2、3で得られた高抵抗黒色感放射線性樹脂組成物を、2% RBS-25 (商品名 ケミカルプロダクツ社製弱アルカリ性洗浄剤) 水溶液で10分間超音波洗浄、純水洗浄後、200℃のホットプレート上で10分間脱水バークしたガラス基板上に回転塗布し、50℃の循環式オープンにて1分間プレソフトバークを行った後、表面温度100℃のホットプレート上で150秒間ソフトバークを行った。次に500W超高压水銀灯を用い、ブラックマトリックスパターンの描かれたマスクを通して $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のエネルギーを照射した。その後、0.19%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド、0.19%エマルゲンA-60 (商品名 花王製) からなる液温25℃の現像液を用いて、流量: 20500ml/分、吐出圧: $1 \text{ kg} / \text{cm}^2$ にてシャワー*

* 現像を50秒行った。水洗後、表面温度200℃のホットプレート上でポストバークした後、顕微鏡にて転写パターンを観察したところ、残渣の全くない10μmのパターンが解像された。また、ブラックマトリックスパターンを形成したガラス基板上にR、G、Bの画素をパターン形成して、カラーフィルターを作成した。

【0068】

【発明の効果】本発明の黒色感放射線性樹脂組成物は、第3級アミン化合物(G)を含有せしめることによって、この成分が入っていない黒色感放射線性樹脂組成物よりも基板に対する密着性が上がり、現像マージンが増え、優れたカラーフィルター用ブラックマトリックスを形成することができる。また、十分な遮光性、高抵抗率を有し、液晶表示装置、電子表示装置等の表示材料に使用される高精細なブラックマトリックスパターンを簡便に製造することができる。また、このブラックマトリックスパターンを有するカラーフィルターを液晶表示装置に使用すると、液晶駆動電極と導通、又はブラックマトリックスを通じて電界がにげることがなく、その結果液晶が安定に作動する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I
C 09 D 5/00		C 09 D 5/00 C
G 02 B 5/20	1 0 1	G 02 B 5/20 1 0 1
G 03 F 7/027		G 03 F 7/027
// C 08 F 2/50		C 08 F 2/50

- (56)参考文献 特開 平5-61196 (J P, A)
 特開 平4-340965 (J P, A)
 特開 平8-82928 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, D B名)

G03F 7/004
 C07D 233/54
 C08L 35/00
 C08L 101/00
 C09D 4/06
 C09D 5/00
 G02B 5/20 101
 G03F 7/027
 C08F 2/50